

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329522

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/13		8615-4C		
C 0 9 B 53/00		7306-4H		
67/42	B	7306-4H		
// D 0 6 P 3/08		9356-4H		

審査請求 未請求 請求項の数14 書面 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平6-125646	(71) 出願人	391015708 ブリストル・マイヤーズ スクイブ カン パニー BRISTOL-MYERS SQUIB B COMPANY アメリカ合衆国ニューヨーク州 10154 ニューヨーク パーク アベニュー 345
(22) 出願日	平成6年(1994)4月28日	(72) 発明者	ムーイル リム アメリカ合衆国コネチカット州 トラムベ ル メイフラワー ドライブ 21
(31) 優先権主張番号	0 6 1, 5 1 7	(74) 代理人	弁理士 斉藤 武彦
(32) 優先日	1993年5月17日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 置換ナフトールカップラーを含有する毛髪染色剤

(57) 【要約】

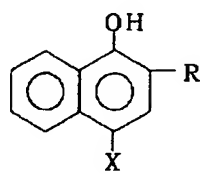
【目的】 恒久的に安定な色調を保ち、且つ酸及びシャ  
ンプーに対しても安定な色調を保つ毛髪染色剤。

【構成】 酸化染料系に於いて、2-置換-1-ナフト  
ールをカップラーとした毛髪染色剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケラチン繊維を染色する酸化染料組成物であって、酸化染料前駆体；カップラー；香料、抗酸化剤、金属イオン封鎖剤、アルカリ化剤、酸性化剤及び顔色剤よりなる群より選ばれた少なくとも一つの物質；及び化粧剤として許容できる担体、該前駆体及びカップラーは、該前駆体が活性化されたときそれは該カップラーと反応して染色上効果的な量の染料化合物を産生する量として存在し、カップラーよりなる改良剤は、式I

【化1】



I

(式中RはC<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>アルキル基、ヒドロキシC<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>アルキル基、アミノC<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>アルキル基（但し該アミノ基はR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>で置換されており、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>

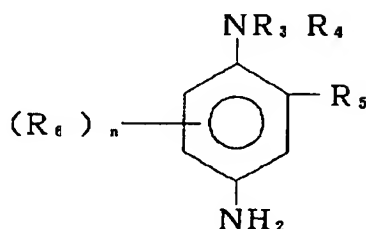
は独立して水素、C<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>アルキル基、ヒドロキシC<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>アルキル基よりなる群より選ばれたものであるか、又はR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>結合している窒素原子と一緒になって飽和5員環又は6員環を形成する）であるか又はエチレン基、プロピレン基及びブチレン基よりなる群より選ばれるオレフィン基であり、そしてXは水素又はハロゲンである2-置換-1-ナフトール化合物）又はそれらの塩を含有するケラチン繊維を染色するための酸化染料組成物。

【請求項2】 酸化染料前駆体が一次中間体であり、そして式Iの化合物が2-メチル-1-ナフトール、2-エチル-1-ナフトール、2-プロピル-1-ナフトール、2-ヒドロキシメチル-1-ナフトール、2-ヒドロキシエチル-1-ナフトール及びそれらの塩よりなる群より選ばれたものである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 酸化染料前駆体が；

(i) 式II

【化2】

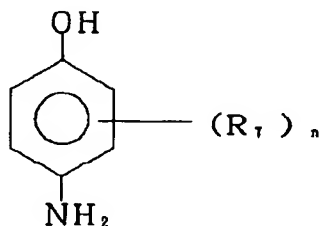


II

(式中R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は独立して水素、C<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>アルキル基、ヒドロキシC<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>アルキル基、アミノC<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>アルキル基、又はアシルアミノC<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>アルキル基；R<sub>5</sub>は水素、C<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>アルコキシ基又はハロゲンであり；R<sub>6</sub>は水素、ハロゲン、C<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>アルキル基又はC<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>アルコキシ基であり、そしてnは1又は2である）及びそれらの付加塩；

(ii) 式III

【化3】



III

(式中R<sub>7</sub>は水素、C<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>アルキル基、ヒドロキシC<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>アルコキシ基、C<sub>1</sub>カルボキシル基、又はハロゲンであり、nは1又は2であり；そして

(iii) 4-アミノ-1-ナフトール、又は4-

[(2-アセタミドエチル)アミノ]フェノール、又は(iv) それらの混合物の群より選ばれた一次中間体である請求項1記載の組成物。

【請求項4】 酸化染料前駆体がp-フェニレンジアミン、2, 6-ジメチル-3-メトキシ-p-フェニレンジアミン2塩酸塩、3-メトキシ-4-アミノ-N, N-ジメチルアニリン硫酸塩、又はN, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン硫酸塩、p-アミノフェノール、4-アミノ-2, 6-ジメチルフェノール、5-アミノサルチル酸、4-[[(2-アセタミドエチル)アミノ]フェノール硫酸塩、4-アミノ-2-メチルフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール塩酸塩、又は2, 5-ジメチル-4-アミノフェノールである請求項3記載の組成物。

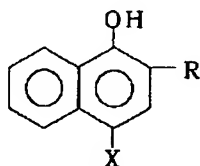
【請求項5】 酸化染料前駆体がp-フェニレンジアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、p-アミノフェノール、p-アミノ-m-メチルフェノール、p-アミノ-o-メチルフェノール、5-アミノサルチル酸、2, 5-ジアミノトルエン又は4-アミノ-1-ナフトールである請求項1記載の組成物。

【請求項6】 酸化染料前駆体がp-フェニレンジアミン、p-トルエンジアミン、p-アミノフェノール、4-

ーアミノー2ーメチルフェノール又はN, Nービス (2ーヒドロキシエチル) ーpーフェニレンジアミン硫酸塩である請求項1記載の組成物。

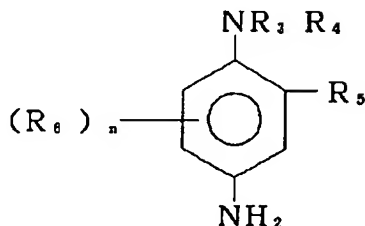
【請求項7】 毛髪を染色する方法であって、酸化染料前駆体を活性化する工程を含み、活性化された該酸化染料前駆体がカップラーと反応して毛髪を染色するに十分な量の染料を生成し、該毛髪染色剤を毛髪繊維に適用する；カップラーよりなる改良剤が式I

【化4】



I

(式中Rは、 $C_1-C_6$ アルキル基、ヒドロキシ $C_1-C_6$ アルキル基、アミノ $C_1-C_6$ アルキル基 (該アミノ基は $R_1$ 及び $R_2$ で置換されており、 $R_1$ 及び $R_2$ は

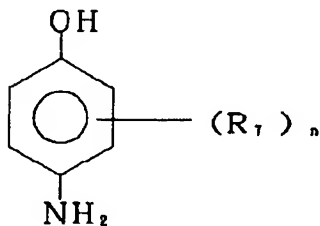


II

(式中 $R_3$ 及び $R_4$ は、独立して水素、 $C_1-C_6$ アルキル基、ヒドロキシ $C_1-C_6$ アルキル基、アミノ $C_1-C_6$ アルキル基、又はアシルアミノ $C_1-C_6$ アルキル基であり； $R_5$ は水素、 $C_1-C_6$ アルキル基、 $C_1-C_6$ アルコキシ基、又はハロゲンであり； $R_6$ は水素、ハロゲン、 $C_1-C_6$ アルキル基、又は $C_1-C_6$ アルコキシ基であり、又nは1或いは2である) 及びそれらの酸付加塩；

(i i) 式III

【化6】



III

(式中 $R_7$ は水素、 $C_1-C_6$ アルキル基、ヒドロキシ $C_1-C_6$ アルキル基、 $C_1-C_6$ アルコキシ、 $C_1$ カルボキシ基又はハロゲンであり、nは1或いは2) 又はそれらの塩；そして

(i i i) 4ーアミノー1ーナフトール又は4ー〔(2ーアセタミドエチル) アミノ〕フェノール；そして

独立して水素、 $C_1-C_6$ アルキル基、ヒドロキシ $C_1-C_6$ アルキル基、又は $R^1$ 及び $R^2$ はそれらと結合している窒素原子と一緒に5員環又は6員環飽和環を形成する)、又はエチレン基、プロピレン基、及びブチレン基よりなる群より選ばれるオレフィン基であり、またXは水素又はハロゲンである) である2ー置換ー1ーナフトール化合物又はそれらの塩であり、染色により該毛髪繊維はシャンプーに対して抵抗性が増大した染色となることを包含する毛髪染色法。

【請求項8】 酸化染料前駆体が一次中間体であり、そして式Iの化合物が2ーメチルー1ーナフトール、2ーエチルー1ーナフトール、2ープロピルー1ーナフトール、2ーヒドロキシメチルー1ーナフトール、2ーヒドロキシエチルー1ーナフトール及びそれらの塩よりなる群より選ばれたものである請求項7記載の方法。

【請求項9】 酸化染料前駆体が；

(i) 式I

【化5】

(i v) それらの混合物

よりなる群より選ばれた一次中間体である請求項7記載の方法。

【請求項10】 酸化染料前駆体がpーフェニレンジアミン、2, 6ージメチルー3ーメトキシーpーフェニレンジアミン2塩酸塩、3ーメトキシー4ーアミノーN, Nージメチルアニリン硫酸塩、又はN, Nービス (2ーヒドロキシエチル) ーpーフェニレンジアミン硫酸塩、pーアミノフェノール、4ーアミノー2, 6ージメチルフェノール、5ーアミノサルチル酸、4ー〔(2ーアセタミドエチル) アミノ〕フェノール硫酸塩、4ーアミノー2ーメチルフェノール、4ーアミノー3ーメチルフェノール塩酸塩、又は2, 5ージメチルー4ーアミノフェノールである請求項9記載の方法。

【請求項11】 酸化染料前駆体がpーフェニレンジアミン、N, Nービス (2ーヒドロキシエチル) ーpーフェニレンジアミン、pーアミノフェノール、pーアミノーmーメチルフェノール、pーアミノーoーメチルフェノール、5ーアミノサルチル酸、2, 5ージアミノトルエン、又は4ーアミノー1ーナフトールである請求項7記載の方法。

【請求項12】 酸化染料前駆体がpーフェニレンジアミン、pートルエンジアミン、pーアミノフェノール、4ーアミノー2ーメチルフェノール、又はN, Nービス

(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン硫酸塩である請求項7記載の方法。

【請求項13】 酸化染料前駆体がp-アミノ-ο-メチルフェノールであり、式Iのカップラーが2-メチル-1-ナフトールである請求項5記載の組成物。

【請求項14】 酸化染料前駆体がp-アミノ-ο-メチルフェノールであり、式Iのカップラーが2-メチル-1-ナフトールである請求項11記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸化染料前駆体、酸化剤、及びカップラーよりなり、酸及びシャンプーに抵抗する毛髪染色組成物及びその使用方法に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化毛髪染色に於いては三つの組成成分が重要である：即ち酸化染料前駆体、酸化剤、及びカップラーである。

【0003】酸化染料前駆体は、酸化によって出色する二つの官能基をもつベンゼン誘導体、例えばオルト-及びパラ-フェニレンジアミン類及びパラアミノフェノール類、又は5, 6-ジヒドロキシインドールのようなヒドロキシインドール、のような一次中間体であってもよい。

【0004】いろいろな酸の過酸化塩、又は固体の有機過酸付加化合物が使用されるが、過酸化水素は通常の酸化剤であり、ここでは特に固体酸化剤が望ましい。

【0005】第三の組成成分であるカップラーは、天然の毛髪色に見せかけるに必要な色調を引きだす毛髪染色の場合に重要である。

【0006】色彩カップラーによって発色する色調或いは色彩がその化学的な性質に依存していることはよく知られたことである。

【0007】赤色の色調をつくりだすことは、酸化毛髪染色剤の工程を進展させる場合にいつもひとつの問題であった。これは種々の染料前駆体の中で本当の意味の”赤色カップラー”の欠如することによるものであった。この問題は、酸化染料前駆体を混合する際、直接染料を使用することによって最初に解決された。特に、2, 5-ジアミノニトロベンゼンがこの目的の為に広く使用された。更に、赤色直接染料は非常に耐洗脱色性に劣っており、特にパーマメントウエービング或いは柔軟性を施した毛髪についての耐洗脱色性が劣っている。その結果、染められた赤い色調は、一、二回の洗髪で急速にくすんだ褐色になってしまう。

【0008】赤色色調の持続性の改良が米国特許第3, 210, 252号の主題であり、p-アミノフェノール及び5-アミノ-2-メチルフェノールの使用を開示しており又、米国特許第4, 065, 255号は、酸化方法によって赤色色調を生み出す為にp-アミノフェノール及び5-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチル

ルフェノールの使用を示唆することを主題としている。これらの対は直接染料の使用に対する代表的な改良であるが、酸化染料組成物の耐光、耐洗性については依然として問題である。

【0009】更に、これらの対はp-アミノフェノールと対になったときは橙赤色となり、p-フェニレンジアミンと対になったときはマゼンタ色を生成し、またp-アミノフェノール及びp-フェニレンジアミンを組み合わせ使用したとき黒ずんだ色合いになる。

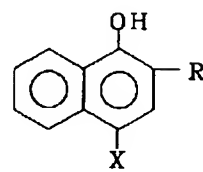
【0010】更に、アルカリ性染色組成剤ではこれらの対は、フェノール基のイオン化により非常に鮮やかなバイオレット色となる。シャンプー後、pH値が低下したときのみ赤い色が現れる。これは、利用者及び美容師から製造業者に出される苦情にみられるように、染色剤使用者にとっては非常に困った効果である。

【0011】赤色色調を生成する第二の方法は、米国特許第4, 169, 703号、第4, 997, 451号、及び第5, 047, 066号に開示されている様に、1-ナフトール及びp-アミノフェノールのカップリング反応を包含する。このカップラーは、p-フェニレンジアミン類とカップリングすることによって強い青色をだすのに通常使用される(米国特許第3, 970, 423号)。生成した赤色は上記の特許に開示されているように弱い橙赤色であり、光や洗髪に対してあまり安定ではない。これらの問題点によりあまり広範には使用されていない。

【0012】本発明者らは、適宜な酸化剤の存在下、酸化染料前駆体と反応したとき、一般式I

【0013】

【化7】



I

【0014】又はそれらの塩、好ましくはナトリウム塩、(式中RはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル基、ヒドロキシC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル基、アミノC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル基(但し該アミノ基はR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>で置換されており、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は独立して水素、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル基、ヒドロキシC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル基よりなる群より選ばれたものであるか、又はR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はそれらが結合している窒素原子と一緒にあって飽和5員環又は6員環を形成している)であるか、又はエチレン基、プロピレン基及びブチレン基よりなる群より選ばれるオレフィン基であり、そしてXは水素又はハロゲン(好ましくは塩素又は臭素である)、である2-置換-1-ナフトール類が意外なことに、化粧組成物として望ましい赤色で永続的に毛髪を染めるという意外な発見をした。該色の強度は、染色し

た毛髪を繰り返しシャンプーすることにより徐々に弱くはなるが、該色調は有利に保持される。

【0015】先行技術のカップラーを凌ぐ他の意外な利点は、染料浴の色が、毛髪が染まるであろう色と同じであることである。該組成物を濯ぎ、つづいてシャンプーしても色の変化はない。

【0016】ヒトの汗のpH値は通常約5から6である。頭皮から発汗する汗は酸性である。酸性雨の為に、水道水はより一層酸性になってきている。酸性の環境が酸に抵抗性のない色素に悪い影響を及ぼす。意外にも、又都合の良いことに、本発明による該2-置換-1-ナフトールカップラーを使用して調製した染色剤は、1-ナフトールカップラーを使用して調製した染色剤よりも実質的により酸に耐性なのである。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ヒトの毛髪のようなケラチン繊維を恒久的に染色する新しい酸化染色剤を提供することである。その様な新しい酸化染色剤は、カップラーとして式Iで示される2-置換-1-ナフトール類を使用する。

【0018】本発明の更なる目的は、ヒトの毛髪のようなケラチン繊維を恒久的に染色する酸化染色に於けるカップラーとしての式Iの2-置換-1-ナフトール類の新しい使用法を提供することである。

【0019】本発明のまた更なる目的は、ヒトの毛髪のようなケラチン繊維を恒久的に染色する為の新規な酸化染色組成物を提供することであり、そのような組成物は、酸化染料前駆体及びカップラー組成成分として式Iの2-置換-1-ナフトールを使用する。

【0020】これら及び他の本発明の利点並びに有用な点を、本発明をより詳細に以下に開示し、つづいてその要約を記述する。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明による1-ナフトール化合物(I)又はそれらの塩は、酸化染色組成の染料カップラーとして一般的に使用するためには非常に適している。酸化染色組成物は更にp-フェニレンジアミン、又は5,6-ジヒドロキシインドールのようなヒドロキシインドールを一次中間体とする酸化染料前駆体を含有しており、該組成物は過酸化水素又は他の酸化剤で酸化され、一連の色を発色する。

【0022】特に意外なことには、式Iの化合物がp-アミノフェノール誘導体とカップリングすると、毛髪を染色する色は、1-ナフトールが同じp-アミノフェノール誘導体とカップリングしたときよりも、より赤い色である。式Iのカップラーがp-アミノフェノール誘導体とカップリングしたときに得られる明るい赤色は、これまでの技術では得られないものである。

【0023】本発明の特に有用な又好ましい観点に於いて、2-置換-1-ナフトールカップラー(I)及びそ

れらの塩である化合物が、アルカリ性酸化溶媒中で、一次中間体、特にp-アミノフェノール一次中間体の様な適宜な酸化染料前駆体を使用すると、意外にもケラチン繊維を明るい赤色色調に染色することが発見された。更に、意外にも、色調は永続的であり、風化作用及び/又は光線による褪色に抵抗するものであることが判明した。この点では、それらはカップラーとして1-ナフトールが用いられたときに得られる赤色色調よりもさらに永続的である。カップラー(I)をp-アミノフェノール類と一緒に用いる事によって得られる鮮明な赤色色調は、現実的な感覚を持つ都会的毛髪色として特に重要である。

【0024】本明細書で記述した赤色は、カップラー

(I)を唯一のカップラーとし、適宜な一次中間体、即ち本発明の好ましい観点として使用されている一次中間体(例えばp-アミノフェノール)、これはカップラー(I)とで毛髪を鮮明な赤色に染める、を用いて毛髪を染色したときに得られる実際の色合いであることを理解すべきである。適宜な一次中間体は、本発明のカップラー(I)を用いて、実施例に記述した工程にしたがって実際に試験する事によって容易に決定できるであろう。

【0025】本発明の好ましい観点における特に好適なカップラーは：

2-メチル-1-ナフトール

2-エチル-1-ナフトール

2-プロピル-1-ナフトール

2-ヒドロキシメチル-1-ナフトール

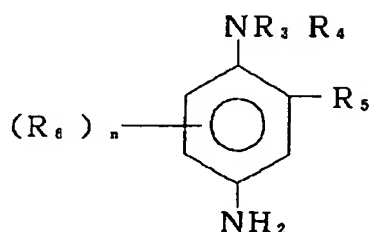
2-ヒドロキシエチル-1-ナフトール

及びそれらの塩、特にナトリウム塩である。

【0026】本発明の染色組成物は、約0.001乃至約10%、好ましくは0.01乃至約5%、最も好ましくは約0.05乃至約2.5%のカップラー、その総て又は一部はカップラー(I)であってもよい、約0.001乃至約10%、好ましくは約0.05乃至約5%、最も好ましくは約0.2乃至約2.5%の一次中間体又はヒドロキシインドールのような酸化染料前駆体、及び水より構成されている。毛髪染色組成物中の数種の組成の割合及び量は染料成分の性質及び量、出色する色調の感じ、及び染められる毛髪の色に依存するであろう。カップラー(I)のみを使用するか、又は他のカップラーと組み合わせて使用するか、或いは二種以上の一次中間体を含むかどうかと言うことは、望まれる色の色調に依存するであろう。一般的にカップラーと一次中間体とのモル比は、約0.1:1乃至約10:1であり、好ましくは約1:1乃至約4:1である。

【0027】本発明の染色組成はカップラー(I)及び、任意に一種以上の追加のカップラー化合物、例えば、2,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,5-ジアミノベンゼン及び2,4-ジアミノフェノキシエタノールのようなm-フェニレンジアミン類;m-アミ

ノフェノール、5-アミノ-2-メチルフェノール、5-(N-2-ヒドロキシエチルアミノ)-2-メチルフェノール、2-メチル-5-カルバミルメチルアミノフェノール及び5-アミノ-2, 6-ジメチルフェノールの様なm-アミノフェノール類；5-アセタミド-2-メチルフェノールの様なm-アセタミドフェノール類；m-ウレイドフェノール類；1-ナフトール類；レゾルシノール類のカップラー；及び6-ヒドロキシベンゾホルリン、2, 6-ジアミノピリジン及び1-フェニル-3-メチルピラゾロンの様なヘテロ環カップラーを包

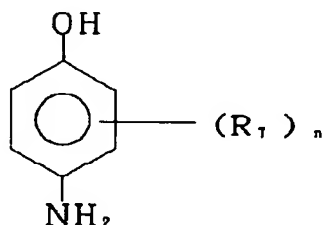


【0031】(式中R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は水素、アルキル基、ヒドロキシルアルキル基、アミノアルキル基、及びアシルアミノアルキル基を包含する置換基であり；R<sub>5</sub>は水素、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲンであり；R<sub>6</sub>は水素、ハロゲン、アルキル基、又はアルコキシ基であり、そしてnは1又は2であり；前記のアルキル基のそれぞれは1乃至6個の、好ましくは1乃至4個の炭素原子を保有する)の化合物であり；化合物(II)は塩基型であるか又は塩酸塩の様な酸性塩型；

(i i) p-アミノフェノール類、例えば式III

【0032】

【化9】



### III

【0033】(式中R<sub>7</sub>は水素、nは1又は2；C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル基、ヒドロキシC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシ基、C<sub>1</sub>カルボキシル基、又はハロゲンである)

(i i i) 4-アミノ-1-ナフトール基、又は4-[(2-アセタミドエチル)アミノ]フェノール；又は

(j v) それらの混合物

である。  
【0034】化合物IIの具体例としてはp-フェニレンジアミン；2, 6-ジメチル-3-メトキシ-p-フェニレンジアミン2塩酸塩；3-メトキシ-4-アミノ-N, N-ジメチルアニリン硫酸塩；及びN, N-ビス

含する。

【0028】本発明による染色組成物は、少なくとも一種の一次中間体を含有する。一次中間体の組み合わせを使用してもよい。本発明に使用される一次中間体は当業者にはよく知られたものである。

【0029】本発明の染色組成物中に含まれる一次中間体は、好ましくは：

(i) p-フェニレンジアミン類、例えば式II

【0030】

【化8】

### II

(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン硫酸塩を包含する。

【0035】式IIIの化合物の具体例としては、p-アミノフェノール；4-アミノ-2, 6-ジメチルフェノール；5-アミノサルチル酸；4-[(2-アセタミドエチル)アミノ]フェノール硫酸塩；4-アミノ-2-メチルフェノール；4-アミノ-3-メチルフェノール塩酸塩、及び2, 5-ジメチル-4-アミノフェノールである。

【0036】特に好ましい一次中間体としては、p-フェニレンジアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、p-アミノフェノール、p-アミノ-m-メチルフェノール、p-アミノ-o-メチルフェノール、5-アミノサルチル酸、2, 5-ジアミノトルエン、及び4-アミノ-1-ナフトールを包含する。

【0037】最も好ましい一次中間体としては、p-フェニレンジアミン、p-トルエンジアミン、p-アミノフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、及びN, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン硫酸塩を包含する。

【0038】式II及び式IIIの一次中間体の混合物を使用してもよい。例えば化合物(II)及び(III)の二つ以上の一次中間体を、本発明の染色組成物に加えてもよい。本明細書に開示した毛髪染色組成物は、一次中間体化合物(II)及び(III)に加えて、一つ以上のアントラキノン類、ニトロベンゼン類、ジフェニルアニリン類、アゾ色素類、インドアニリン類、インドフェノール類及びインドアミン類を含有してもよい。

【0039】本発明による染色組成物は、賦形剤又は担体として水性、アルコール性又は塩酸性媒体を含有す

る。アルコール部分は、もし存在するならば、通常1から6個の炭素原子を持つ低級アルコール、特にエタノール又はプロパノールであるが、合計10個までの炭素原子、特に6個以下の炭素原子を持つグリコール、即ちプロピレングリコール、ブチルグリコール及びジエチレングリコールモノブチルエーテルであってもよい。賦形剤は通常組成物の重量の約1-75%である。典型的には、該アルコール部分は、もし存在するならば、該賦形剤の重量の約10%乃至50%を構成し、又該賦形剤は、典型的には該組成物の重量の約10%乃至50%である。

【0040】本発明による組成物は更に、陽イオン性、陰イオン性、非イオン性或いは両イオン性の界面活性剤を、重量で約20%まで、好ましくは約0.5乃至約10%の範囲内で含んでいてもよい。代表的な界面活性剤としては、オクトオキシノール-1、ノンオキシノール-4、オレイン酸及びその塩、ロウリン酸及びその塩、メルクエット100、ポリクオテルニウム6、ココアミドプロピルベタイン及びオレオアンフォプロピオン酸ナトリウムが挙げられる。

【0041】本発明による毛髪染色剤は又一種以上の、香料の様な添加剤；ナトリウムスルフィト及びナトリウムチオグリコレートの様な抗酸化剤；EDTAの様な金属イオン封鎖剤；アンモニア又はアルカノールアミンのようなアルカリ化剤；オレイン酸、酢酸、及びリン酸の様な酸性化剤を含有していてもよい。これらの添加剤はそれらの作用を発揮するに十分な量で存在する。本発明による組成物のpH値は、典型的には約8乃至約11の範囲である。

【0042】過酸化水素である進行剤（developer）と染色組成物を使用直前に混合することが好まし

いことではあるが、過酸化水素を含有した組成物は本発明の範囲内である。該過酸化水素進行剤は典型的には $H_2O_2$ の水溶液であり、濃度は5乃至50容量部、好ましくは10乃至40容量部である。

【0043】該進行剤と混合すると、一次中間体は酸化され、そしてその後カップラーと反応して意とした色を発色する。混合した後に該混合物は、典型的には約5乃至約60分間、特別には約20分乃至約45分間毛髪に適用する。当業者によく知られているように染色組成物は所望の毛髪の色調を出す為にしばしば一種以上の一次中間体、一種以上のカップラーを含有している。

【0044】本発明を以下の実施例に沿って説明する。

【0045】特に説明を加えない限り、本明細書記載の全ての百分率は、組成物の全重量を基準にした重量百分率で示されている。

【0046】

【実施例】特に説明を加えないかぎり、以下の一般工程が用いられる。

（一般工程）試験組成物5.0gを過酸化水素溶液2.5g（20容量部）と混合する。その混合物を毛髪に沿って適用し、30分間毛髪と接触させる。この様にして染色した毛髪をシャンプーし、水で濯ぐ。ハンタートリスチムラス色彩計（Hunter Tristimulus Colorimeter, Model D25M-9）を用いてトリスチムラス値を測定する。トリスチムラス a 値は緑色及び赤色の度合いを示すインディケイターである。a 値が大きければ大きいほどより赤色である。a 値が小さければ小さいほどより緑色である。

【0047】実施例1

以下の比較に用いた組成物A及び組成物Bは、一般工程に従って調製した。

	A	B
1-ナフトール	0.58%	—
2-メチル-1-ナフトール	—	0.64%
p-フェニレンジアミン	0.43%	0.43%
エチルアルコール	30.00%	30.00%
アンモニウムヒドロキシド	qs pH9	qs pH9
水	qs 100%	qs 100%

組成物Aは、毛髪を暗青紫色に染色した。組成物Bは、毛髪を鮮明な紫色に染色した。

【0048】以下の表Iに報告されているトリスチムラス値は、組成物B（本発明）は、組成物Aで染色した毛髪標本のa値よりもよりおおきなa値を示す毛髪標本を生成することを示している。このように、2-メチル-

1-ナフトールをカップラーとして使用すると、1-ナフトールをカップラーとして使用した時よりもより赤い色を生成する。

【0049】

【表1】

表1：染色毛髪標本のトリスチムラス値

組成	一次中間体	カップラー	L	a	b
A	p-フェニレンジアミン	1-ナフトール	14.5	3.6	-3.7
B	p-フェニレンジアミン	2-メチル-1-ナフトール	14.0	5.4	-3.6

【0050】実施例2

以下の比較に用いた組成物C及び組成物Dは、一般工程

	C	D
1-ナフトール	0.48%	-
2-メチル-1-ナフトール	-	0.53%
N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミンスルフィット	0.97%	0.97%
エチルアルコール	30.00%	30.00%
ナトリウムスルフィット	0.40%	0.40%
アンモニウムヒドロキシド	qs pH9	qs pH9
水	qs 100%	qs 100%

組成物Cは、毛髪を緑青色に染める。組成物Dは、毛髪を青色に染める。

【0051】トリスチムラス値は表2に示されている。

【0052】表2の結果より明らかなように、組成物D（本発明による組成物）で処理した毛髪標本は、組成物Cで処理した標本よりもより大きなa値を示している。

このようにカップラーとして2-メチル-1-ナフトールを使用すると、1-ナフトールをカップラーとして使用した時よりもより赤い色を生成した。

【0053】

【表2】

表2：染色毛髪標本のトリスチムラス値

組成	一次中間体	カップラー	L	a	b
C	N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン	1-ナフトール	20.3	3.4	-20.
D	N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン	2-メチル-1-ナフトール	20.4	7.0	-21.

【0054】実施例3

以下の比較に用いた組成物E及び組成物Fは、一般工程

に従って調製した。

	E	F
1-ナフトール	0.40%	-
2-メチル-1-ナフトール	-	0.44%
p-アミノフェノール	0.30%	0.30%
プロピレングリコール	30.00%	30.00%
ナトリウムスルフィット	0.20%	0.20%
アンモニウムヒドロキシド	qs pH9	qs pH9
水	qs 100%	qs 100%

組成物Eは毛髪を赤紫に染色した。組成物Fは毛髪を、組成物Eによって得られる紫色の色調のない赤色に染色した。

【0056】

【表3】

【0055】トリスチムラス値は以下の表3に示されて



表3：染色毛髪標本のトリスチムラス値

組成	一次中間体	カップラー	L	a	b
A	p-アミノフェノール	1-ナフトール	32.8	21.4	8.8
B	p-アミノフェノール	2-メチル-1-ナフトール	38.7	26.3	13.6

【0057】実施例4

組成物G, H, I, J, 及びKは一般法に従って調製し

## 組成物

	G	H
2-プロピル-1-ナフトール	0.53%	—
2-メチル-1-ナフトール	—	0.57%
2-(β-ナフトール)-1-ナフトール	—	—
2-メチル-1-ナフトール	—	—
p-アミノ-m-メチルフェノール	—	—
p-アミノ-o-メチルフェノール	—	—
p-アミノフェノール	0.30%	0.30%
エチルアルコール	50.00%	50.00%
アンモニウムヒドロキシド	qs pH9	qs pH9
水	qs 100%	qs 100%

## 組成物

	I	J
2-プロピル-1-ナフトール	—	—
2-メチル-1-ナフトール	—	—
2-(β-ナフトール)-1-ナフトール	0.53%	—
2-メチル-1-ナフトール	—	0.44%
p-アミノ-m-メチルフェノール	0.35%	—
p-アミノ-o-メチルフェノール	—	—
p-アミノフェノール	—	0.35%
エチルアルコール	50.00%	30.00%
アンモニウムヒドロキシド	qs pH9	qs pH9
水	qs 100%	qs 100%

組成物	
K	
2-プロピル-1-ナフトール	-
2-メチル-1-ナフトール	-
2-(β-ナフトール)-1-ナフトール	-
2-メチル-1-ナフトール	0.44%
p-アミノ-m-メチルフェノール	-
p-アミノ-o-メチルフェノール	0.97%
p-アミノフェノール	-
エチルアルコール	30.00%
アンモニウムヒドロキシド	qs pH9
水	qs 100%

【0058】組成物Gは毛髪を橙赤色に染色した。組成物Hは毛髪を赤褐色に染色した。組成物Iは毛髪を赤紫色に染色した。組成物Jは毛髪を深赤色に染めた。組成物Kは毛髪を桃赤色に染めた。

#### 【0059】実施例

欧州特許明細書第345, 728号には、5-アミノサルチル酸、及び1-ナフトールは毛髪を鮮明な赤色に染めることが開示されている。組成物L（欧州特許明細書第345, 728号による組成物）及び組成物M（本発明による組成物）を一般工程に従って調製した。

	L	M
1-ナフトール	0.40%	-
2-メチル-1-ナフトール	-	0.44%
5-アミノサルチル酸	0.45%	0.45%
エチルアルコール	50.00%	50.00%
アンモニウムヒドロキシド	qs pH9	qs pH9
水	qs 100%	qs 100%

【0060】染色された標本のトリスチムラス値は以下の表4に示されている。カップラーとして2-置換-1-ナフトールを使用すると赤色に染まること、他方、欧州特許明細書第345, 728号に明記されているにもかかわらず、カップラーとして1-ナフトールを使用し

た場合、赤色ではなく紫色に染まることは、表4の結果より明らかであり、又視覚による観察によっても確認された。

#### 【0061】

#### 【表4】

表4：染色毛髪標本のトリスチムラス値

組成	一次中間体	カップラー	L	a	b
L	5-アミノサルチル酸	1-ナフトール	64.8	7.3	15.7
M	5-アミノサルチル酸	2-メチル-1-ナフトール	63.2	10.8	16.7

#### 【0062】実施例6

本発明による2-置換-1-ナフトールをカップラーとして使用して調製した染料は、1-ナフトールカップラーを使用して調製した染料よりもより酸に抵抗する（言い換えれば耐酸性である）ことを立証する為に以下の試験を行った。

【0063】漂白した毛髪束をp-アミノフェノール、及び2-メチル-1-ナフトールの組み合わせで染色した。対照として同様な毛髪束をp-アミノフェノール、及び1-ナフトールの組み合わせで染色した。この両者の毛髪束を以下のように処理した。

【0064】染色した毛髪束を、以下の組成をもつ溶液

中に50℃で3時間浸した。

組成：

塩化ナトリウム	1% (w/w)
乳酸	0.1% (w/w)
二塩基性リン酸ナトリウム	0.1% (w/w)
ヒスチジン1塩酸塩	0.25% (w/w)
脱イオン水	qs 100%

pHを3.5に調整するに十分な量の塩酸を加えた。

【0065】この処理をした後毛髪束のトリスチムラス値を測定した。結果は以下に示されている。

#### 【0066】

#### 【表5】

表 5 : 処理した毛髪束のトリステムラス値

	L	a	b
2-メチル-1-ナフトールをカップラーとして 染色した毛髪束			
処理前	28.4	24.2	11.8
処理後	32.0	23.7	13.0
1-ナフトールをカップラーとして染色した 毛髪束			
処理前	26.7	19.0	7.7
処理後	29.8	14.4	6.3

【0067】上記の結果を考察する場合、a 値の差が小さければ小さいほど染料の耐酸性が大きいことを理解すべきである。上記に示した結果は、2-メチル-1-ナフトールをカップラーとして用いて染色した毛髪束についての a 値の変化 (a 値の差) は 0.5 (24.2 - 23.7) であった。他方、1-ナフトールをカップラー

として染色した毛髪束の a 値の変化 (a 値の差) は 4.6 (19.0 - 14.4) であった。この様に本発明による 2-置換-1-ナフトールをカップラーとして染色したものは、先行技術である 1-ナフトールをカップラーとして調製した染料で染色したものよりも耐酸性であることは明らかである。

フロントページの続き

(72) 発明者 ユーゴー パン  
アメリカ合衆国コネチカット州 スタンフ  
ード ウッドブリッジ ドライブ 119

(72) 発明者 アレキサンダー シー チャン  
アメリカ合衆国ニューヨーク州 ミネオラ  
ジェローム アベニュー 20

(72) 発明者 リチャード デマルコ  
アメリカ合衆国コネチカット州 ダンバリ  
ー キングストリート 40